

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-108828

(43)Date of publication of application : 21.04.2005

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
C08G 73/00  
C09D 5/22  
C09D 5/24  
C09D 7/12  
C09D179/00  
H05B 33/14  
// H01B 1/20

(21)Application number : 2004-260953

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.09.2004

(72)Inventor : KATO HIROSHI  
YOSHIMOTO TAKUJI  
ONO TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 2003320072    Priority date : 11.09.2003    Priority country : JP

**(54) ELECTRIC CHARGE TRANSPORTATION TYPE VARNISH, ELECTRIC CHARGE TRANSPORTATION TYPE THIN FILM AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electric charge transportation type varnish having uniform filmforming property free from flocculate of material and providing excellent EL element property, i.e. low driving voltage, high luminous efficiency and long life, by using specially in OLED element and PLED element, an electric charge transportation thin film and an organic electroluminescent element.

**SOLUTION:** The present invention provides an electric charge transportation varnish made by dissolving or dispersing electric charge transportation type oligomer, e.g. oligo-aniline or the like, and organic acid having noncrystalline property in at least one kind of organic solvent, the electric charge transportation thin film using the varnish and the organic electroluminescent element.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-108828

(P2005-108828A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

|                                      |            |             |
|--------------------------------------|------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>           | F I        | テーマコード (参考) |
| H05B 33/22                           | H05B 33/22 | D 3K007     |
| C08G 73/00                           | H05B 33/22 | B 4J038     |
| C09D 5/22                            | C08G 73/00 | 4J043       |
| C09D 5/24                            | C09D 5/22  | 5G301       |
| C09D 7/12                            | C09D 5/24  |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く |            |             |

|              |                              |          |                                        |
|--------------|------------------------------|----------|----------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2004-260953 (P2004-260953) | (71) 出願人 | 000003986                              |
| (22) 出願日     | 平成16年9月8日 (2004.9.8)         |          | 日産化学工業株式会社                             |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2003-320072 (P2003-320072) |          | 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1                     |
| (32) 優先日     | 平成15年9月11日 (2003.9.11)       | (72) 発明者 | 加藤 拓                                   |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          | 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内     |
|              |                              | (72) 発明者 | 吉本 卓司                                  |
|              |                              |          | 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内     |
|              |                              | (72) 発明者 | 小野 泰                                   |
|              |                              |          | 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内     |
|              |                              | Fターム(参考) | 3K007 AB03 AB06 AB11 AB18 DB03<br>FA01 |
|              |                              |          | 最終頁に続く                                 |

(54) 【発明の名称】 電荷輸送性ワニス、電荷輸送性薄膜および有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】

【課題】 材料の凝集の無い均一成膜性を有し、特にOLED素子およびPLED素子中で用いる事によって優れたEL素子特性、即ち低駆動電圧、高発光効率、および長寿命を実現する電荷輸送性ワニス、並びにそれを使用することを特徴とする電荷輸送性薄膜および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する事を目的とする。

【解決手段】 電荷輸送性オリゴマー（例えばオリゴアニリン等）と非晶質性を示す有機酸とを少なくとも一種の有機溶剤に溶解または分散させてなることを特徴とする電荷輸送性ワニス、並びにそれを使用することを特徴とする電荷輸送性薄膜および有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電荷輸送性オリゴマーと非晶質性を示す有機酸とを少なくとも一種類の有機溶剤に溶解または分散させてなることを特徴とする電荷輸送性ワニス。

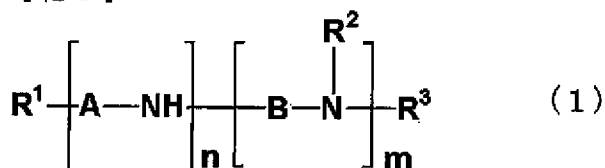
## 【請求項 2】

電荷輸送性オリゴマーが少なくとも一種類の共役単位が連続した構造である分子量 200 ~ 4000 のオリゴマーである請求項 1 記載の電荷輸送性ワニス。

## 【請求項 3】

電荷輸送性オリゴマーが一般式 (1)

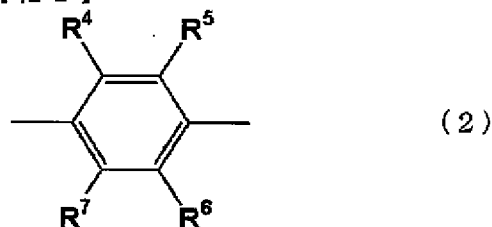
【化 1】



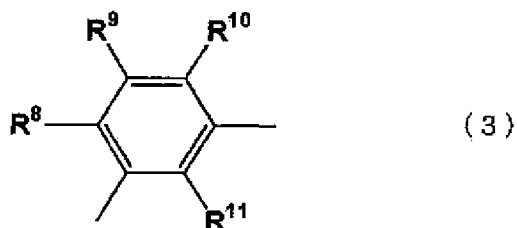
10

(式中、A および B はそれぞれ独立に下記一般式 (2) または (3) で表される二価の基であり、

【化 2】



20



30

$R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ独立して水素、一価の炭化水素基、オルガノオキシ基またはオルガノアミノ基を示し、 $R^4 \sim R^{11}$  はそれぞれ独立して水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基またはスルホン酸基を示し、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ独立に 1 以上の整数で、 $m + n \leq 20$  を満足する。)

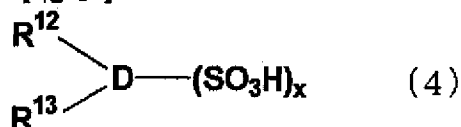
で表されるオリゴアニリン誘導体、またはその酸化体であるキノンジイミン誘導体である請求項 1 に記載の電荷輸送性ワニス。

40

## 【請求項 4】

非晶質性を示す有機酸が一般式 (4)

【化 3】



(式中、D は無置換若しくは置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環または複素環を、 $R^{12}$  は炭素数 1 から 24 の分岐しても良いアルキル基、または炭素数 1 から 24 の分岐しても良いアルコキシ基を、 $R^{13}$  は水素原子、炭素数

50

1 から 2 4 の分岐しても良いアルキル基、または炭素数 1 から 2 4 の分岐しても良いアルコキシ基をそれぞれ表し、 $x$  は 1 以上 4 以下の整数である。) で表されるスルホン酸誘導体である請求項 1、請求項 2 または請求項 3 に記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 5】

請求項 1、請求項 2、請求項 3 または請求項 4 に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製されることを特徴とする電荷輸送性薄膜。

【請求項 6】

請求項 1、請求項 2、請求項 3 または請求項 4 に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷輸送性ワニス、電荷輸送性薄膜および有機エレクトロルミネッセンス(以下 EL と略す)素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子は、低分子系有機 EL (以下 OLED と略す)素子と高分子系有機 EL (以下 PLED と略す)素子に大別される。

【0003】

OLED 素子では銅フタロシアニン (CuPC) 層を正孔注入層として設けることによって、駆動電圧の低下や発光効率の向上など初期特性の向上、また寿命特性の向上が見い出され(例えば、非特許文献 1 参照)、PLED 素子においてはポリアニリン系材料(例えば、非特許文献 2 および 3 参照)やポリチオフェン系材料(例えば、非特許文献 4 参照)を正孔輸送層(バッファ層)として用いることによって、同様の効果が見い出されている。また、金属酸化物(例えば、非特許文献 5 参照)、金属ハロゲン化物(例えば、非特許文献 6 参照)、および金属錯体(例えば、非特許文献 7 参照)を陰極側の電荷注入層として用いる事によって初期特性が向上することも見い出され、これらの正孔輸送層(バッファ層)、および電荷注入層は一般的に使用されるようになった。

20

【0004】

しかし、OLED 素子における一般的な正孔注入材料である CuPC は各種溶剤に不溶なことから、真空蒸着により成膜する必要がある。従って、膜の凹凸が激しく、他の有機層に微量混入することによって大きく特性を低下させるなどの欠点がある。また PLED 素子用として現在用いられているポリアニリン系材料およびポリチオフェン系材料は、素子の劣化を促進する可能性のある水を溶剤として含むこと、粘度調整が難しいこと、材料の低溶解性によって均一な成膜が出来にくいこと、および素子の熱的劣化が起こりやすいこと等の問題点を抱えている。

30

【0005】

導電性材料の分野では種々のポリアニリン系材料が報告されている。例えば、特表平 10-509751 号公報では、分子量が 10000 より大きいポリアニリン導電性材料の例が記載されている。この公報には、有機 EL 素子に使用した記載はない。(特許文献 1 参照)

40

【0006】

近年、本願出願人は特開 2002-151272 号公報において、電荷輸送性物質として低分子オリゴアニリン系材料を用いることにより、素子特性を向上させることを報告した。(特許文献 2 参照)

【0007】

一般に電荷輸送性ワニスを成膜すると、材料の凝集が起こる場合がある。これはダークスポットの発生や、陽極と陰極の短絡による素子特性の低下を促し、有機 EL 素子生産時の歩留まりの低下を引き起こす原因となる。

【0008】

50

従って、材料の凝集が少なく、均一で凹凸の無い電荷輸送性薄膜を与える電荷輸送性ワニスが求められている。

【非特許文献1】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1996年、69巻、p.2160-2162

【非特許文献2】ネイチャー (Nature)、英国、1992年、第357巻、p.477-479

【非特許文献3】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1994年、64巻、p.1245-1247

【非特許文献4】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1998年、72巻、p.2660-2662

10

【非特許文献5】アイイーイーイー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイス (IEEE Transactions on Electron Devices)、米国、1997年、44巻、p.1245-1248

【非特許文献6】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1997年、70巻、p.152-154

【非特許文献7】ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics)、1999年、第38巻、p.1348-1350

【特許文献1】特表平10-509751号公報

【特許文献2】特開2002-151272号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

材料の凝集が少なく、均一で凹凸の無い薄膜を成膜できる電荷輸送性ワニスを提供する。並びにそれを使用することを特徴とする電荷輸送性薄膜および有機EL素子を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は以下の〔1〕から〔6〕の発明に関する。

【0011】

〔1〕 電荷輸送性オリゴマーと非晶質性を示す有機酸とを少なくとも一種の有機溶剤に溶解または分散させてなることを特徴とする電荷輸送性ワニス。 30

【0012】

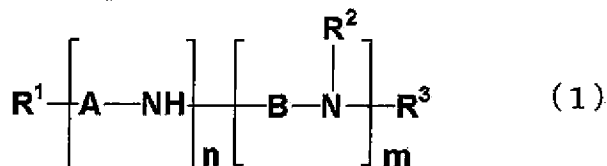
〔2〕 電荷輸送性オリゴマーが少なくとも一種の共役単位が連続した構造である分子量200～4000のオリゴマーである〔1〕に記載の電荷輸送性ワニス。

【0013】

〔3〕 電荷輸送性オリゴマーが一般式(1)

【0014】

【化1】



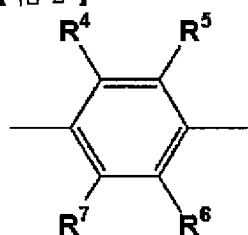
40

【0015】

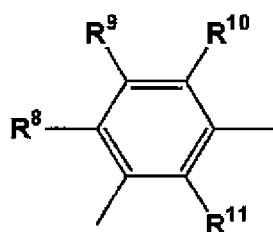
(式中、AおよびBはそれぞれ独立に下記一般式(2)または(3)で表される二価の基であり、

【0016】

【化2】



(2)



(3)

10

【0017】

$R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して水素、一価の炭化水素基、オルガノオキシ基またはオルガノアミノ基を示し、 $R^4 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基またはスルホン酸基を示し、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。）

20

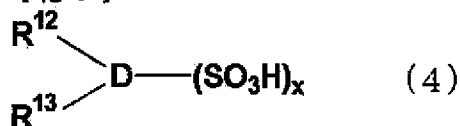
で表されるオリゴアニリン誘導体、またはその酸化体であるキノンジイミン誘導体である〔1〕に記載の電荷輸送性ワニス。

【0018】

〔4〕 非晶質性を示す有機酸が一般式（4）

【0019】

【化3】



(4)

30

【0020】

（式中、Dは無置換若しくは置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環または複素環を、 $R^{12}$ は炭素数1から24の分岐しても良いアルキル基、または炭素数1から24の分岐しても良いアルコキシ基を、 $R^{13}$ は水素原子、炭素数1から24の分岐しても良いアルキル基、または炭素数1から24の分岐しても良いアルコキシ基をそれぞれ表し、 $x$ は1以上4以下の整数である。）

【0021】

で表されるスルホン酸誘導体である〔1〕、〔2〕、または〔3〕に記載の電荷輸送性ワニス。

【0022】

40

〔5〕 〔1〕、〔2〕、〔3〕、または〔4〕に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製されることを特徴とする電荷輸送性薄膜。

【0023】

〔6〕 〔1〕、〔2〕、〔3〕、または〔4〕に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0024】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、平坦化性および均一性が高い電荷輸送性薄膜を得ることが可能である。本発明の電荷輸送性ワニスは、水を含まない有機溶媒を用いて簡便に製造でき、スピンコート法または印刷法など種々のウェットプロセスでの成膜

50

が可能であり、安価で、かつ、良好な歩留まりで基板上に電荷輸送性薄膜を得ることができる。

#### 【0025】

また、本発明の電荷輸送性薄膜はEL素子の正孔注入層もしくは正孔輸送層に用いた場合、従来の電荷輸送性薄膜に比べ、成分の凝集や結晶化を抑制して平坦化性および均一性に優れた薄膜の形成が可能であり、ITO電極の凹凸や電極上に存在する異物によって引き起こされる電極の短絡を著しく抑制できる。以上の結果、本発明の電荷輸送性ワニスを用いることにより、EL素子の発光開始電圧の低下、電流効率の向上、素子の長寿命化が達成され、安価で生産効率の高いEL素子を歩留まり良く、作製することが可能である。

#### 【0026】

10

本発明の電荷輸送性ワニスから得た電荷輸送性薄膜は様々な塗布方法で種々の基板に成膜が可能であることから、コンデンサ電極保護膜、帯電防止膜、ガスセンサ、温度センサ、湿度センサ、圧力センサ、光センサ、放射線センサ、イオンセンサ、バイオセンサあるいはフィールドエミッシヨントランジスタセンサに利用される有機膜、一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池あるいはポリマー電池に利用される有機膜、電磁シールド膜、紫外線吸収膜、ガスバリア膜、光情報記録媒体、および光集積回路に利用される有機膜への応用も有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0027】

本発明の電荷輸送性ワニスは、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性オリゴマーと電荷輸送性オリゴマーの電荷輸送能を向上させる目的で加えられる非晶質性を示す有機酸、および有機溶剤の材料を含有する。電荷輸送性オリゴマーおよび非晶質性を示す有機酸は、有機溶剤によって完全に溶解しているか、均一に分散している。

20

ここで、基板上に塗布・焼成する事で得られる電荷輸送性薄膜の、平坦性および均一性を向上させる必要がある点を考慮すると、前記電荷輸送性オリゴマーおよび非晶質性を示す有機酸は、少なくとも一種の有機溶剤に溶解しているものが好ましい。

#### 【0028】

該電荷輸送性ワニスの製造法は、特には限定されない。一般的には、各材料を混合することにより製造できる。

#### 【0029】

30

非晶質性を示す有機酸は電荷輸送性オリゴマー1に対し、下限として通常0.01、好ましくは0.2、上限は電荷輸送性オリゴマーと非晶質性を示す有機酸が有機溶剤に完全に溶解しているか、均一に分散している限り特に限定されないが、好ましくは10の重量比で加える。

#### 【0030】

ここで非晶質性を示す有機酸とは、結晶構造をもたない有機酸である。

#### 【0031】

ここで電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔および電子の両電荷輸送性のいずれかである。電荷輸送性ワニスはそのものに電荷輸送性があるか、該ワニスを使用して得られる固体膜に電荷輸送性があるかのいずれかである。

40

#### 【0032】

本発明で用いる電荷輸送性オリゴマーは、少なくとも一種の有機溶剤に溶解または均一に分散すれば特に限定されないが、少なくとも一種の共役単位が連続した構造であるオリゴマーが望ましい。

#### 【0033】

共役単位とは電荷を輸送できる原子、芳香環、共役基であれば良く、特に限定されるものではないが、好ましくは置換もしくは非置換で2〜4価のアニリン基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、エチニレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフタレン基、オキサジアゾール基、キノリン基、シロール基、シリコン原子、ピリジン基、フェニレンビニレン基、フルオレン基、カルバゾール基、トリアリールアミン基、金属-若しくは無金属

50



ーフトロシアニン基、金属ー若しくは無金属ーポルフィリン基を挙げる事が出来る。

【0034】

ここで置換基とは具体的に、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基およびニトロ基、更には一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基およびスルホン基が挙げられ、これらの官能基に対してさらにいずれかの官能基が置換されていてもよい。

【0035】

一価炭化水素基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、  
10  
ーブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビシクロヘキシル基等のビシクロアルキル基、ビニル基、1ープロペニル基、2ープロペニル基、イソプロペニル基、1ーメチルー2ープロペニル基、1または2または3ーブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。

【0036】

オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基など  
20  
が挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記例示したと同様のものが挙げられる。

【0037】

オルガノアミノ基としては、フェニルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基およびラウリルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基およびジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基、シクロ  
30  
ヘキシルアミノ基、モルホリノ基などが挙げられる。

【0038】

オルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0039】

オルガノチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘブチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などのアルキルチオ基が挙げられる。

【0040】

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、パレリル基、イソパレリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0041】

アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1～20、好ましくは1～8である。

【0042】

好ましい置換基として、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基、オルガノシリル基を挙げる事が出来る。

【0043】

10

20

30

40

50

共役単位が連結して形成される共役鎖は、環状である部分を含んでいてもよい。

【0044】

電荷輸送性オリゴマーの数平均分子量は材料の揮発の抑制および電荷輸送性発現のために、下限として通常200以上、好ましくは400以上であり、また溶解性向上のために、上限として通常4000以下、好ましくは2000以下である。また、溶解性、電荷輸送性を均一にするということを考慮すると、分子量分布のない、言い換えると分散度が1の電荷輸送性オリゴマーも使用でき、その分子量は材料の揮発の抑制および電荷輸送性発現のために、下限として通常200以上、好ましくは400以上であり、また溶解性向上のために、上限として通常4000以下、好ましくは2000以下である。

なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）による測定値である。 10

【0045】

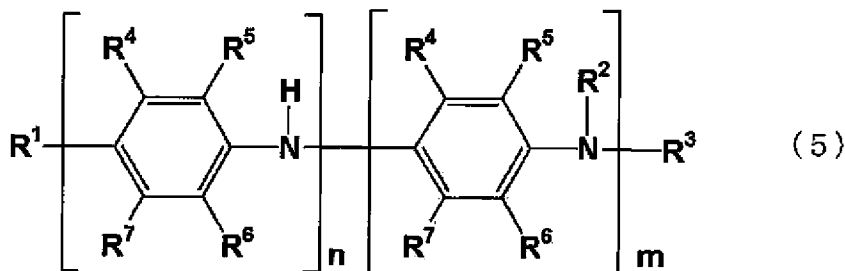
さらに電荷輸送性オリゴマーとして一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、またはその酸化体であるキノンジイミン誘導体が挙げられる。また、上述と同様の理由で分子量分布のない一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、またはその酸化体であるキノンジイミン誘導体が好ましい。一般式(1)の $R^1 \sim R^{11}$ における一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、およびアシル基の具体例としては、先に述べたものが挙げられる。

【0046】

さらに分子内の $\pi$ 共役系をなるべく拡張させた方が、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が向上する点を考慮すると、特に、一般式(5)で表されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。 20

【0047】

【化4】



30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 $n$ 及び $m$ は、上記と同じ意味を示す。)

ここで、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^3$ がフェニル基である場合、すなわち式(5)のオリゴアニリン誘導体の両末端がフェニル基で封止されていることがより好ましい。

このような化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン、テトラアニリン（アニリン4量体）、オクタアニリン（アニリン8量体）等の有機溶媒に可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

【0048】

電荷輸送性オリゴマーの合成法としては特に限定されないがオリゴアニリン合成法（ブレイティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン（Bulletin of Chemical Society of Japan）、1994年、第67巻、p.1749-1752、およびシンセティック・メタルズ（Synthetic Metals）、米国、1997年、第84巻、p.119-120参照）や、オリゴチオフェン合成法（例えば、ヘテロサイクルズ（Heterocycles）、1987年、第26巻、p.939-942、およびヘテロサイクルズ（Heterocycles）、1987年、第26巻、p.1793-1796参照）を挙げることが出来る。

【0049】

正孔輸送性物質は、非晶質性を示す有機酸を用い、高い電荷受容性を持つ事が望ましい。溶解性に関しては少なくとも一種の有機溶剤に溶解するものであれば特に限定されない 50

。使用する非晶質性を示す有機酸は、置換基としてスルホン酸、さらに、炭素数1から24の分岐しても良いアルキル基、若しくは炭素数1から24の分岐しても良いアルコキシ基等が置換したベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、またはフェナントレン環等の芳香環であり、各々の置換基の置換位置は特に限定されない。

#### 【0050】

非晶質性を示す有機酸は、結晶構造をもたない有機酸であれば特に限定されないが、一般式(4)で表されるスルホン酸誘導体が好適である。

#### 【0051】

一般式(4)の具体例としては、ジヘキシルベンゼンスルホン酸、2,5-ジヘキシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、6,7-ジブチル-2-ナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、3-ドデシル-2-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、4-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、2-オクチル-1-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、7-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、6-ヘキシル-2-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、2,7-ジノニル-4-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、2,7-ジノニル-4,5-ナフタレンジスルホン酸、およびポリスチレンスルホン酸等の様な有機強酸を挙げることが出来るがこれに限定されるものではない。また、これらスルホン酸誘導体は単独でも2種以上で併用してもよい。

#### 【0052】

非晶質性を示す有機酸の合成法としては特に限定されないが、例えば米国特許第2,764,548号(1954)、および米国特許第2,802,866号(1957)に記載の方法を挙げることができる。

#### 【0053】

電荷輸送性オリゴマーおよび非晶質性を示す有機酸を溶解又は分散させる有機溶媒としては、特に限定されないが、下記に示す高溶解性溶剤及び膜の平坦性を付与する有機溶剤が挙げられる。

電荷輸送性オリゴマーおよび非晶質性を示す有機酸をよく溶解する有機溶剤である高溶解性溶剤を該ワニスに使用する溶剤全体に対して1~90重量%の割合で混合しても良い。高溶解性溶剤の使用によって、該ワニスは完全に溶解しているか均一に分散している状態となっていることが好ましい。具体的には以下に限定されるものではないが、メタノール、トルエン、クロロホルム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノンおよびジメチルスルホキシド等の溶剤が適用される。

#### 【0054】

一方、該ワニスの表面張力、極性、沸点等を調整して基材への濡れ性を向上させる目的で焼成時に膜の平坦性を付与する有機溶剤を該ワニスに使用する溶剤全体に対して1~90重量%の割合で混合しても良く、1~50重量%であると好ましい。

#### 【0055】

具体的にはブチルセロソルブ、シクロヘキサノール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、4-メチル-2-ペンタノン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトンおよび乳酸エチル等を挙げることが出来るがこれに限定されるものではない。

#### 【0056】

上記電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させることにより基材上に電荷輸送性塗膜を形成出来る。塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り、およびインクジェット法等が挙げられ、各々均一な成膜が可能である。溶剤の蒸発法としては特に限定されるものでは

10

20

30

40

50

ないが、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、即ち大気、窒素等の不活性ガス、または真空中で蒸発を行い、均一な成膜面を得られる。焼成温度は溶剤を蒸発させる事が出来れば特に限定されないが、40～250℃で行うことが好ましい。また、電荷輸送性薄膜の高平坦化性および高均一性を発現させるため、または基材上で反応を進行させるために、成膜時に2段階以上の温度変化をつけても良い。

#### 【0057】

塗布および蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜について、膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～1000nmであることが望ましい。本発明の電荷輸送性ワニスは、5～1000nmの膜厚で成膜可能である。膜厚を変化させる方法としては、特に限定されないが該ワニス中の固形分濃度を変化させる、または塗布時における基材上の溶液量を変化させる等の方法がある。

10

#### 【0058】

本発明の電荷輸送性薄膜は、 $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$ の導電率を示す。

#### 【0059】

本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料は以下のように挙げることが出来るがこれに限定されるものではない。

#### 【0060】

使用する電極基材は予め洗剤、アルコール、および純水等による液体洗浄を行って浄化しておき、陽極基材では使用直前にオゾン処理、および酸素プラズマ処理等の表面処理を行う事が好ましい。ただし、陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

20

#### 【0061】

正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法を挙げることが出来る。

#### 【0062】

陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、および陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

#### 【0063】

陽極材料にはインジウム錫酸化物(ITO)、およびインジウム亜鉛酸化物(IZO)に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有する有機導電性電極材料、即ちポリチオフェン系材料やポリアニリン系材料を用いることも出来る。

30

#### 【0064】

正孔輸送層を形成する材料としては(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体(TPD)、( $\alpha$ -ナフチルジフェニルアミン)ダイマー( $\alpha$ -NPD)、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー(Spiro-TAD)等のトリアリールアミン類、4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDA TA)、4,4',4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のスターバーストアミン類および5,5''-ビス{4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2,2':5',2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類を挙げることが出来る。

40

#### 【0065】

発光層を形成する材料としてはトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)(Alq3)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq2)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BAIq)および4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB i)等が挙げられ、電子輸送材料または正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

#### 【0066】

50

電子輸送材料としては  $Alq_3$ 、 $BAlq$ 、 $DPVBi$ 、(2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール) (PBD)、トリアゾール誘導体 (TAZ)、バソクプロイン (BCP) およびシロール誘導体等が挙げられる。

#### 【0067】

発光性ドーパントとしてはキナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン (DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ( $Ir(ppy)_3$ ) および(1,10-フェナントロリン)-トリス(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1,3-ジオナート)ユーロピウム(III) ( $Eu(TTA)_3phen$ ) 等が挙げられる。

10

キャリアブロック層を形成する材料としてPBD、TAZおよびBCPを挙げられる。

電子注入層としては、酸化リチウム ( $Li_2O$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ )、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、フッ化リチウム ( $LiF$ )、フッ化マグネシウム ( $MgF_2$ )、フッ化ストロンチウム ( $SrF_2$ )、 $Liq$ 、 $Li(acac)$ 、酢酸リチウムおよび安息香酸リチウム等が挙げられる。

#### 【0068】

陰極材料としてはアルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウム等が挙げられる。

#### 【0069】

20

本発明の電荷輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合例えば以下の方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0070】

陰極基材上に当該電子輸送性ワニスをを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、および正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLED素子とする。

#### 【0071】

本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたPLED素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

30

#### 【0072】

上記OLED素子作製において正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成することによって本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むPLED素子が作製出来る。具体的には陽極基材に対して該正孔輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、次いでその上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

#### 【0073】

または陰極基材に対し、該電子輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、およびスピコート等の方法により作製してPLED素子とする。

40

#### 【0074】

使用する陰極および陽極材料としては上記OLED素子作製時と同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、および表面処理を行う事が出来る。

#### 【0075】

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料またはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、該正孔注入層を形成してある電極基材に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

#### 【0076】

50

発光性電荷輸送性高分子材料としてポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)などのポリチオフェン誘導体、およびポリビニルカルbazol(PVCz)等を挙げる事ができるが、これに限定されるものではない。

#### 【0077】

溶剤としてはトルエン、キシレン、およびクロロホルム等を挙げる事ができ、溶解または均一に分散させる方法としては攪拌、加熱攪拌、および超音波分散等の方法が挙げられる。

10

#### 【0078】

塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り、インクジェット法およびスプレー法等が挙げられる。窒素、およびアルゴン等の不活性ガス下で塗布する事が望ましい。溶剤の蒸発法としては不活性ガス下または真空中で、オープンまたはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事が出来る。

#### 【実施例】

#### 【0079】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 【0080】

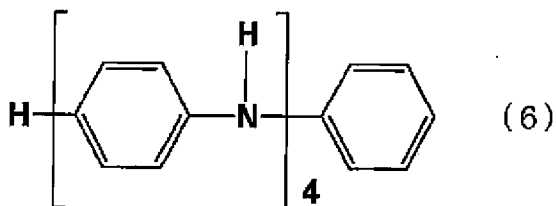
20

#### 【実施例1】

式(6)に示すフェニルテトラアニリン(以下PTAと略す)は、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752に従って、p-ヒドロキシジフェニルアミンとp-フェニレンジアミンとから合成した(収率85%)。

#### 【0081】

#### 【化5】



30

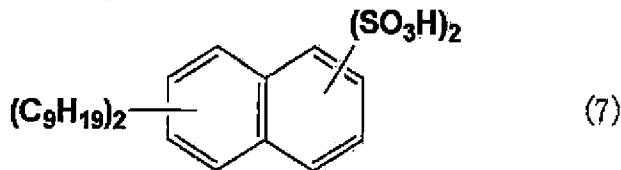
#### 【0082】

得られたPTA 1.000g(2.260mmol)と、式(7)に示すジノニルナフタレンジスルホン酸(以下DNND SAと略す)イソブタノール55重量パーセント溶液4.444g(4.520mmol)とを窒素雰囲気下、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)20.17gに完全に溶解させた。

#### 【0083】

40

#### 【化6】



#### 【0084】

DNND SAはアルドリッチ社品(イソブタノール55重量パーセント溶液)を使用した。

#### 【0085】

50

得られた溶液にシクロヘキサノール ( $\gamma$ -HexOH) 60.49 gを加え攪拌し、電荷輸送性ワニス調製した(固形分4.0%)。

40分間オゾン洗浄を行ったITO付きガラス基板上に得られたワニスをスピンコート法により塗布し、空气中200℃10分間焼成を行って薄膜とした。得られた薄膜の膜厚、導電率、イオン化ポテンシャル( $I_p$ )を表1に、電子顕微鏡による表面観察図( $\times 10000$ )を図1に示す。また、原子間力顕微鏡(AFM)による平均表面粗さは0.139 nm、最大凹凸は0.849 nmであった。

#### 【0086】

膜厚は、日本真空技術社製 表面形状測定装置 DEKTA K3 STを、 $I_p$ は、理研計器社製 光電子分光装置 AC-2を使用して測定した。電子顕微鏡は、日本電子社製 電子顕微鏡 JSM-7400を、原子間力顕微鏡(AFM)は、日本ビーコ株式会社製 原子間力顕微鏡(AFM) ナノスコープ(商標) III aを使用した。

10

#### 【0087】

##### [実施例2]

同様の方法によって本発明の電荷輸送性ワニスを用いてITO付きガラス基板上に正孔輸送性薄膜を形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 $\alpha$ -NPD、 $Alq_3$ 、LiF、およびAlを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40 nm、60 nm、0.5 nm、および100 nmとして、それぞれ $8 \times 10^{-4}$  Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行った。その際の蒸着レートはLiF以外の材料については0.3~0.4 nm/s、またLiFについては0.02~0.04 nm/sとした。一連の蒸着操作は全ての層を蒸着するまで真空中で行った。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

20

#### 【0088】

電流計は、横河電機社製 デジタルマルチメーター 7555を、電圧発生器は、アドバンテスト社製 DCボルテージカレントソース R6145を、輝度計は、トプコン(TOPCON)社製 輝度計 BM-8を使用した。

#### 【0089】

##### [比較例1]

40分間オゾン洗浄した後のITOガラス基板の電子顕微鏡による表面観察図( $\times 10000$ )を図2に示す。比較例1の図2は実施例1の図1と比較して、表面に粗さがあることがわかる。また、原子間力顕微鏡(AFM)による平均表面粗さは0.358 nm、最大凹凸は1.356 nmであり、実施例1より凹凸が明らかに大きいことがわかった。

30

#### 【0090】

##### [比較例2]

ITOガラス基板を40分間オゾン洗浄した後、真空蒸着装置内に導入し、真空蒸着装置内でITOガラス基板上に銅フタロシアニン( $CuPC$ )を蒸着した。ドライプロセスによって得られた薄膜の膜厚、導電率、 $I_p$ を表1に、電子顕微鏡による表面観察図( $\times 10000$ )を図3に示す。比較例2の図3は実施例1の図1と比較して、表面に粗さがあることがわかる。また、原子間力顕微鏡(AFM)による平均表面粗さは0.446 nm、最大凹凸は1.946 nmであり、実施例1より凹凸が明らかに大きいことがわかった。

40

#### 【0091】

##### [比較例3]

比較例2と同様の $CuPC$ を用いて、実施例2に記載の方法を用いてOLED素子を作製した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。 $CuPC$ をバッファ層としたOLED素子は、発光開始電圧あるいは $10 \text{ mA/cm}^2$  および $100 \text{ mA/cm}^2$  をしきい値とした時の電圧、輝度、発光効率において、実施例2に記載のOLED素子特性より劣っていた。

#### 【0092】

##### [実施例3]

実施例1に記載の方法を用いて合成および精製を行って得たPTA、およびDNND S

50

Aを用いて、固形分量を4.0%に保ったままDNND SAの重量比を1/2倍としたワニスを調製した。

即ち、得られたPTA 1.000g (2.260mmol)と、DNND SA イソブタノール55重量パーセント溶液 2.222g (2.260mmol)とを窒素雰囲気下、DMAc 13.08gに完全に溶解させた。得られた溶液にc-HexOH 39.25gを加え攪拌し、ワニスを調製した(固形分4.0%)。

【0093】

得られたワニスを実施例1に記載の方法を用いて薄膜とした。得られた薄膜の膜厚、導電率、イオン化ポテンシャル(Ip)を表1に示す。

【0094】

〔実施例4〕

実施例3で得られた電荷輸送性薄膜を用いて、実施例2に記載の方法を用いてOLED素子を作製した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。

【0095】

〔比較例4〕

ポリエチレンジオキシチオフエナーポリスチレンスルホン酸水溶液をスピコート法により実施例1と同条件のITOガラス基板上に塗布し、空气中120℃1時間焼成し、薄膜を得た。得られた薄膜の膜厚、導電率、Ipを表1に示す。

【0096】

〔比較例5〕

比較例4と同様のポリエチレンジオキシチオフエナーポリスチレンスルホン酸水溶液を用いて、実施例2に記載の方法を用いてOLED素子を作製した。得られたOLED素子の特性を表2に示す。ポリエチレンジオキシチオフエナーポリスチレンスルホン酸をバッファ層としたOLED素子は、発光開始電圧あるいは10mA/cm<sup>2</sup>および100mA/cm<sup>2</sup>をしきい値とした時の電圧、輝度、発光効率において、実施例2に記載のOLED素子特性より劣っていた。

【0097】

【表1】

|      | 膜厚<br>(nm) | 導電率<br>(S/cm)        | Ip<br>(eV) |
|------|------------|----------------------|------------|
| 実施例1 | 30         | $6.9 \times 10^{-7}$ | 5.3        |
| 実施例3 | 30         | $7.4 \times 10^{-7}$ | 5.1        |
| 比較例2 | 30         | $4.1 \times 10^{-8}$ | 5.3        |
| 比較例4 | 30         | $1.2 \times 10^{-8}$ | 5.3        |

【0098】



【表 2】

|      | 発光<br>開始<br>電圧<br>(V) | 最高<br>輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 10mA/cm <sup>2</sup> 通電時 |                            |                | 100mA/cm <sup>2</sup> 通電時 |                            |                |
|------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------|---------------------------|----------------------------|----------------|
|      |                       |                                  | 電圧<br>(V)                | 輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光効率<br>(cd/A) | 電圧<br>(V)                 | 輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光効率<br>(cd/A) |
| 実施例2 | 2.50                  | 12610                            | 5.92                     | 326                        | 3.26           | 8.45                      | 3506                       | 3.50           |
| 実施例4 | 2.50                  | 11280                            | 6.02                     | 309                        | 3.09           | 8.51                      | 3330                       | 3.33           |
| 比較例3 | 3.00                  | 9850                             | 6.59                     | 193                        | 1.91           | 8.65                      | 2240                       | 2.24           |
| 比較例5 | 3.25                  | 5250                             | 6.53                     | 105                        | 1.02           | 7.22                      | 924                        | 0.94           |

10

## 【産業上の利用可能性】

【0099】

20

本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、平坦化性、均一性の非常に高い電荷輸送性薄膜を得る事が出来る。非晶質性を示す有機酸の比を変更することでイオン化ポテンシャルを調整でき、それに伴って本発明の電荷輸送性薄膜と接する電極および有機層の注入障壁を緩和させる事が出来る。電極表面に本発明の電荷輸送性薄膜を形成する事により電極表面の平坦化、均一化がなされ、異物あるいは凹凸に起因した電気短絡が防止される。また従来使用されている電荷輸送性ワニスに比べて、有機溶剤のみで使用する事が出来る。また共役系オリゴマー群を有機EL素子へ適用する事が可能となる。本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、簡便で安価なウェットプロセスで電荷輸送性薄膜を得る事が出来る。本発明の電荷輸送性薄膜を用いる事により、安価で生産効率の高い有機EL素子を歩留まり良く、安定供給できる。以上の結果、有機EL素子の駆動電圧の低下、電流効率の向上、素子の長寿命化が達成される。さらに、高い平坦化性および均一性、良好なプロセス性を有するため、コンデンサ電極保護膜への応用や、帯電防止膜への応用も有用である。

30

## 【図面の簡単な説明】

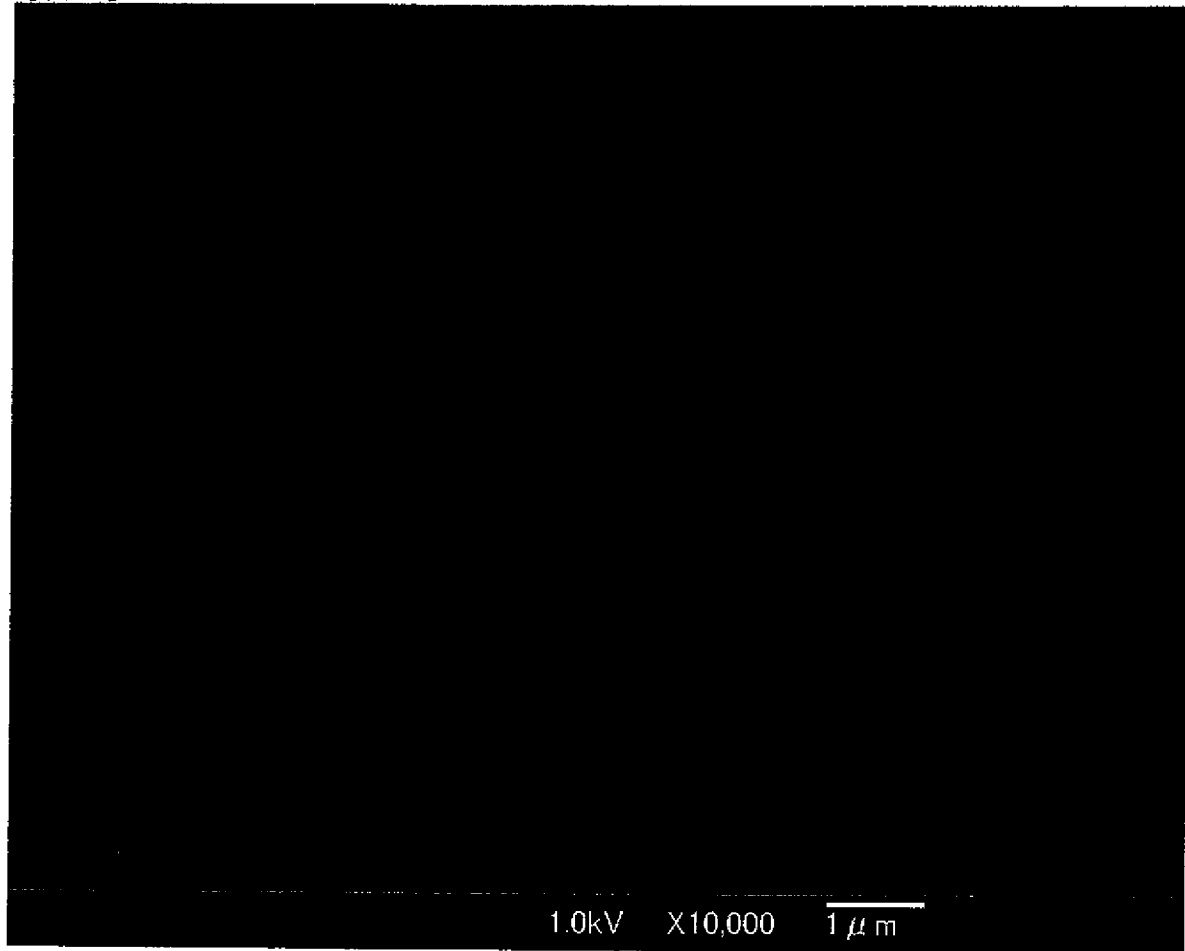
【0100】

【図1】実施例1に記載された薄膜の電子顕微鏡による表面観察図(×10000)

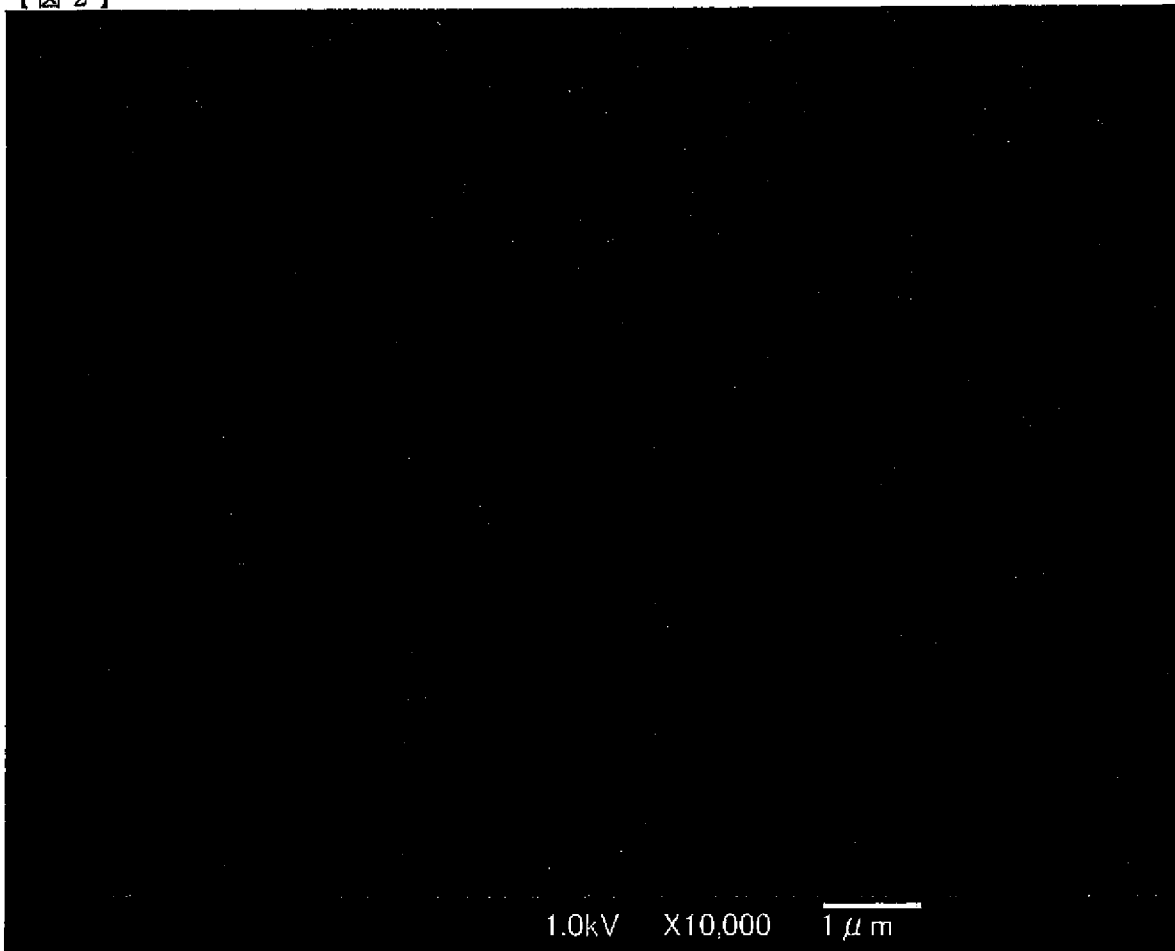
【図2】比較例1に記載されたITOガラス基板の電子顕微鏡による表面観察図(×10000)

【図3】比較例2に記載された薄膜の電子顕微鏡による表面観察図(×10000)

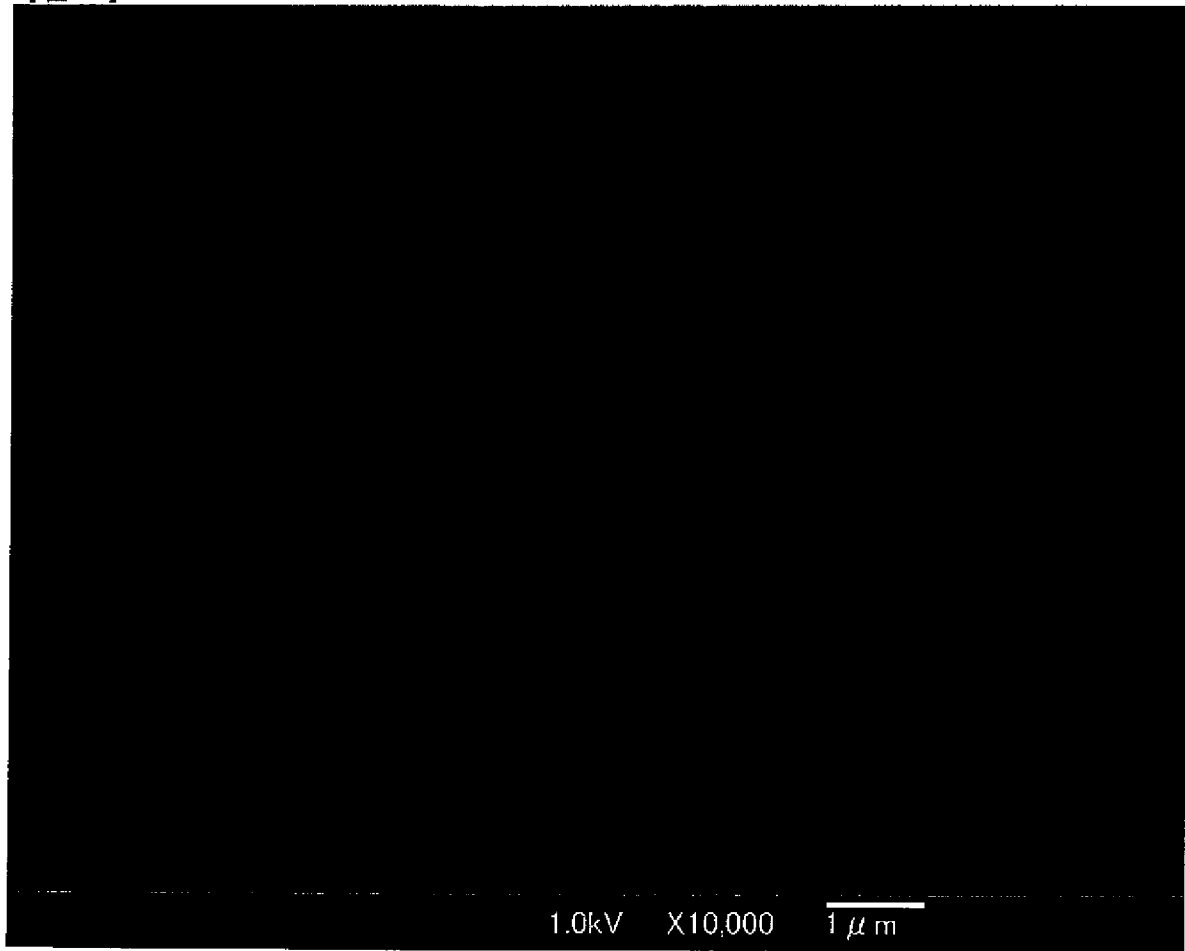
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. <sup>7</sup> | F I            | テーマコード (参考) |
|---------------------------|----------------|-------------|
| C 0 9 D 179/00            | C 0 9 D 7/12   |             |
| H 0 5 B 33/14             | C 0 9 D 179/00 |             |
| // H 0 1 B 1/20           | H 0 5 B 33/14  | A           |
|                           | H 0 1 B 1/20   | Z           |

Fターム(参考) 4J038 DJ001 GA02 JC13 KA06 MA07 MA09 MA10 NA19 NA20 PB08  
PB09  
4J043 PA04 QB02 QB03 SA05 SA61 SA71 SA82 SB02 ZB03  
5G301 DA28 DA42 DD02